

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 915 127 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
12.05.1999 Patentblatt 1999/19

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08J 9/00  
// C08L25/04

(21) Anmeldenummer: 98119457.4

(22) Anmeldetag: 15.10.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 12.11.1997 DE 19750019

(71) Anmelder:  
BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• Glück, Guiscard Dr.  
55129 Mainz (DE)  
• Hahn, Klaus Dr.  
67281 Kirchheim (DE)  
• Naegele, Dieter Dr.  
67550 Worms (DE)

(54) **Athermane Partikel enthaltende expandierbare Styrolpolymerisate**

(57) Die Erfindung betrifft teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate, die athermane Partikel in homogener Verteilung und ein Hydrophobierungsmittel als Beschichtung enthalten und zu selbstverlöschenden Schaumstoffen der Wärmeleitklasse 035 mit einer Dichte von  $\leq 35$  g/l verarbeitet werden können.

88.1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft teilchenförmige, athermane Partikel enthaltende expandierbare Styrolpolymerisate (EPS-Partikel), ihre Herstellung sowie daraus hergestellte Schaumstoffe.

[0002] Polystyrolpartikelschaumstoffe sind seit langer Zeit bekannt und haben sich auf vielen Gebieten bewährt. Die Herstellung derartiger Schaumstoffe erfolgt durch Aufschäumen von mit Treibmitteln imprägnierten EPS-Partikel und das nachfolgende Verschweißen der so hergestellten Schaumpartikel zu Formkörpern. Ein wesentliches Einsatzgebiet ist die Wärmedämmung im Bauwesen.

[0003] Die zur Wärmedämmung eingesetzten Schaumstoffplatten aus EPS-Partikeln haben zumeist Dichten von mindestens 30 g/l, da bei diesen Dichten die Wärmeleitfähigkeit des Polystyrolpartikelschaums ein Minimum aufweist. Aus Gründen der Materialeinsparung wäre es wünschenswert, Schaumstoffplatten mit geringeren Dichten, insbesondere  $\leq 15$  g/l, zur Wärmeisolation einzusetzen. Die Herstellung derartiger Schaumstoffe ist technisch kein Problem. Schaumstoffplatten mit geringer Dichte weisen jedoch eine drastisch verschlechterte Wärmedämmfähigkeit auf, so daß sie die Anforderungen der Wärmeleitklasse 035 (DIN 18 164, Teil 1) nicht erfüllen.

[0004] Nun ist es bekannt, die Wärmeleitfähigkeit von Schaumstoffen durch Einbau von athermanen Materialien, wie Ruß, Metalloxiden, Metallpulver oder Farbstoffpigmenten, zu vermindern.

[0005] So werden in EP-A 372 343 Polystyrolschaumstoffe beschrieben, die 1 bis 25 Gew.-% Ruß enthalten. Die dort beschriebenen Polystyrolschaumstoffe werden vorwiegend nach dem Extrusionsverfahren hergestellt und weisen vorzugsweise eine Dichte von 32 - 40 g/l, wie sie für diese Schäume typisch ist, auf.

[0006] Die PCT-Patentanmeldung EP 97/02458 betrifft Graphitpartikel enthaltende EPS-Partikel und daraus hergestellte Schaumstoffe mit verminderter Wärmeleitfähigkeit.

[0007] Es ist eine allgemeine Tatsache, daß die Wärmeleitfähigkeit ansteigt, wenn EPS-Schaumstoffe feucht sind, und insbesondere, wenn sie in Wasser gelagert wurden oder Luftfeuchtigkeit aufgenommen haben. Aus diesem Grund müssen zur Ermittlung der Wärmeleitklasse bei EPS-Schaumstoffen auf die im trockenen Zustand gemessene Wärmeleitfähigkeit 5 % aufgeschlagen werden, d. h., damit ein EPS-Schaumstoff die Wärmeleitklasse 035 erreicht, darf er im trockenen Zustand eine Wärmeleitfähigkeit von höchstens 33,8 mW/m.K aufweisen.

[0008] Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Kohlenpartikel enthaltende EPS-Partikel bereitzustellen, bei denen dies nicht notwendig ist.

[0009] Die Aufgabe wurde gelöst durch teilchenförmige, expandierbare Styrolpolymerisate, die athermane Partikel in homogener Verteilung enthalten und mit 0,001 bis 0,5 Gew.-% eines Hydrophobierungsmittels beschichtet sind.

[0010] Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Verfahren zur Herstellung der EPS-Partikel sowie die aus ihnen hergestellten Polystyrol-Partikelschäume.

[0011] Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate enthalten als Polymermatrix insbesondere Homopolystyrol oder Styrolcopolymerisate mit bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polymeren, an ethylenisch ungesättigten Comonomeren, insbesondere Alkylstyrole, Divinylbenzol, Acrylnitril oder  $\alpha$ -Methylstyrol. Auch Blends aus Polystyrol und anderen Polymeren, insbesondere mit Kautschuk und Polyphenylenether sind möglich.

[0012] Die Styrolpolymerisate können die üblichen und bekannten Hilfsmittel und Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Flammenschutzmittel, Keimbildner, UV-Stabilisatoren, Kettenüberträger, Treibmittel, Weichmacher und Antioxidantien.

[0013] Geeignete athermane Partikel sind Metallpulver, wie Aluminiumpulver, Metalloxide, wie Eisenoxid und Aluminiumoxid, Farbpigmente, sowie insbesondere Kohlenstoffpartikel, wie Ruß und Graphit. Geeignet sind alle üblichen Rußsorten, wobei Flammruß mit einer Partikelgröße von 80 bis 120 nm bevorzugt ist. Ruß wird vorzugsweise in Mengen von 2 bis 10 Gew.-% eingesetzt. Besonders gut geeignet ist aber Graphit, wobei eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 50  $\mu$ m, insbesondere von 2,5 bis  $\mu$ m, ein Schüttgewicht von 100 bis 500 g/l und eine spezifische Oberfläche von 5 bis 20 m<sup>2</sup>/g bevorzugt sind. Es kann Naturgraphit oder gemahlener synthetischer Graphit eingesetzt werden. Die Graphitpartikel sind im Styrolpolymerisat in Mengen von 0,05 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 8 Gew.-% enthalten.

[0014] Ein Problem bei der Verwendung von Graphitpartikeln besteht in der leichten Brennbarkeit der Graphitpartikel enthaltenden Polystyrolpartikelschaumstoffe. So war es bislang nicht möglich, mit Graphit enthaltenden Polystyrolschaumstoffen die für den Einsatz im Bauwesen notwendigen Brandtests (B1 und B2 nach DIN 4102) zu bestehen.

[0015] Zur Behebung dieses Mangels werden in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung den expandierbaren Styrolpolymerisaten Flammenschutzmittel, insbesondere solche auf Basis organischer Bromverbindungen, zugesetzt. Die organischen Bromverbindungen sollen einen Bromgehalt von  $\geq 70$  Gew.-% aufweisen. Überraschenderweise führt diese Menge an Flammenschutzmitteln zu keinerlei Beeinträchtigung der mechanischen Kennwerte der athermane Partikel enthaltenden Polystyrolpartikelschaumstoffe. Insbesondere geeignet sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Bromverbindungen, wie Hexabromcyclododecan, Pentabrommonochlorcyclohexan, Pentabromphenylallylether.

[0016] Die Wirkung der bromhaltigen Flammenschutzmittel wird durch Zusatz von C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindungen erheblich verbessert. Beispiele geeigneter Flammschutzsynergisten sind Dicumyl und Dicumylperoxid.

Eine bevorzugte Kombination besteht aus 0,6 bis 5 Gew.-% organischer Bromverbindung und 0,1 bis 1,0 Gew.-% der C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindung.

[0017] Die Einarbeitung der athermanen Partikel in die EPS-Partikel kann nach unterschiedlichen Verfahren erfolgen.

[0018] Bei einer bevorzugten Ausführungsform vermischt man die athermanen Partikel mit einer Schmelze des Styrolpolymerisates, vorzugsweise in einem Extruder. Dabei wird gleichzeitig das Treibmittel in die Schmelze zudosiert. Man kann die athermanen Partikel auch in eine Schmelze von treibmittelhaltigem Styrolpolymerisat einarbeiten, wobei zweckmäßigerweise ausgesiebte Randfraktionen eines Perlspektrums von bei einer Suspensionspolymerisation entstandenen treibmittelhaltigen Polystyrolperlen eingesetzt werden. Die Treibmittel und athermane Partikel enthaltende Polystyrolschmelze wird ausgepreßt und zu treibmittelhaltigem Granulat zerkleinert. Da insbesondere Graphit stark nukleierend wirkt, sollte nach dem Auspressen unter Druck rasch abgekühlt werden, um ein Aufschäumen zu vermeiden. Man führt daher zweckmäßigerweise eine Unterwassergranulierung unter Druck durch.

[0019] Es ist auch möglich, den athermane Partikel enthaltenden Styrolpolymerisaten das Treibmittel in einem gesonderten Verfahrensschritt zuzusetzen. Hierbei werden die Granulate dann vorzugsweise in wäßriger Suspension mit dem Treibmittel imprägniert.

[0020] In allen drei Fällen kann man die feinteiligen athermanen Partikel direkt der Polystyrolschmelze zusetzen. Man kann die Partikel auch in Form eines Konzentrats in Polystyrol der Schmelze zusetzen. Bevorzugt werden aber Polystyrolgranulat und athermanen Partikel zusammen in einen Extruder eingegeben, das Polystyrol aufgeschmolzen und mit den Partikeln vermischt.

[0021] Es ist grundsätzlich auch möglich, die athermanen Partikel bereits im Verlauf der Suspensionspolymerisation zu inkorporieren. Sie können hierbei vor der Suspendierung dem monomeren Styrol zugesetzt oder im Verlaufe, bevorzugt während der ersten Hälfte des Polymerisationszyklus, dem Reaktionsansatz zugefügt werden. Das Treibmittel wird bevorzugt im Verlaufe der Polymerisation zugegeben, es kann jedoch auch hinterher dem Styrolpolymerisat einverleibt werden. Dabei hat es sich gezeigt, daß es für die Stabilität der Suspension günstig ist, wenn bei Beginn der Suspensionspolymerisation eine Lösung von Polystyrol (bzw. einem entsprechenden Styrolcopolymerisat) in Styrol (bzw. der Mischung von Styrol mit Comonomeren) vorliegt. Bevorzugt geht man dabei von einer 0,5 bis 30, insbesondere 5 bis 20 gew.-%igen Lösung von Polystyrol in Styrol aus. Man kann dabei frisches Polystyrol in Monomeren auflösen, zweckmäßigerweise setzt man aber sogenannte Randfraktionen ein, die bei der Auftrennung des bei der Herstellung von expandierbarem Polystyrol anfallenden Perlspektrums als zu große oder zu kleine Perlen ausgesiebt werden. In der Praxis haben derartige nicht verwertbare Randfraktionen Durchmesser von größer als 2,0 mm bzw. kleiner als 0,2 mm. Auch Polystyrol-Recyclat und Schaumpolystyrol-Recyclat können eingesetzt werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß man Styrol in Substanz bis zu einem Umsatz von 0,5 bis 70 % vorpolymerisiert und das Vorpolymerisat zusammen mit den athermanen Partikeln in der wässrigen Phase suspendiert und auspolymerisiert.

[0022] Das Treibmittel wird in den üblichen Mengen von etwa 3 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren, zugesetzt. Als Treibmittel eingesetzt werden üblicherweise aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen.

[0023] Die EPS-Partikel sind erfindungsgemäß mit 0,001 bis 0,5, vorzugsweise mit 0,01 bis 0,3 Gew.-%, jeweils bezogen auf Feststoff, eines Hydrophobierungsmittels beschichtet, welches vorzugsweise oberhalb von 10°C schmilzt und eine Teilchengröße von weniger als 100 µm, insbesondere von weniger als 10 µm aufweist.

[0024] Bevorzugte Hydrophobierungsmittel sind Paraffinwachse mit 10 bis 30 C-Atomen in der Kohlenstoffkette, die vorzugsweise einen Schmelzpunkt zwischen 10 und 70°C, insbesondere zwischen 25 und 60°C, aufweisen. Derartige Paraffinwachse sind beispielsweise in den BASF-Handelsprodukten RAMASIT KGT, PERSISTOL E und PERSISTOL HP sowie in AVERSIN HY-N von Henkel und CEROL ZN von Sandoz enthalten.

[0025] Eine andere Klasse geeigneter Hydrophobierungsmittel sind harzartige Umsetzungsprodukte von einem N-Methylolamin mit einem Fettsäurederivat, z.B. einem Fettsäureamid, -amin oder -alkohol, wie sie z.B. in USA-A 2 927 090 oder GB-A 475 170 beschrieben sind. Ihr Schmelzpunkt liegt im allgemeinen bei 50 bis 90°C. Derartige Harze sind z.B. in dem BASF-Handelsprodukt PERSISTOL HP und in ARCOPHOB EFM von Hoechst enthalten.

[0026] Auch Polyfluoralkyl(meth-)acrylate sind geeignet, beispielsweise Polyperfluorooctylacrylat. Diese Substanz ist in dem BASF-Handelsprodukt PERSISTOL O und in OLEOPHOBOL C von Pfersee enthalten.

[0027] Weitere geeignete Hydrophobierungsmittel sind Carboxylate von Aluminium, Zirkonium und Hafnium in Form von wässrigen Lösungen, beispielsweise "essigsäure Tonerde"; ferner Talgfattalkohole und Talgfettoalkohole, wie z. B. das Handelsprodukt PLURAFAC LF 120 und organische Kieselsäurederivate, die beide in flüssiger Form vorliegen. Beispiele für letztere sind Tetraester von Oxoalkoholen, wie z. B. SILIGEN E der BASF, sowie Polydialkylsiloxane, die gegebenenfalls endständige Carbonsäuregruppen aufweisen, wie SILIGEN SO der BASF und das Silikonöl IM 86 von Wacker. Schließlich sind auch Imidazolidone, wie 4,5-Dihydroxy-1,3-dimethoxymethylimidazol geeignet.

[0028] Die Herstellung der erfindungsgemäßen EPS-Partikel erfolgt vorzugsweise durch Beschichten mit einer wässrigen Emulsion der Hydrophobierungsmittel. In dieser Emulsion sind die festen Hydrophobierungsmittel in einer Menge von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% enthalten. Darüber hinaus enthält die wäßrige Emulsion vorzugsweise übliche Emulgatoren, z.B. ethoxyliertes Oleylamin in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, sowie Lösungsver-

mittler und andere übliche Zusatzstoffe.

**[0029]** Die wäßrige Emulsion des Hydrophobierungsmittels wird vorzugsweise auf die EPS-Partikel unmittelbar nach der Aufarbeitung und Trocknung aufgebracht und zwar zweckmäßigerweise zusammen mit anderen üblichen Beschichtungsmitteln, wie Antiverklebungsmitteln, z.B. Metallstearate und feinteilige Kieselsäure, sowie Mitteln zur Verkürzung der Entformzeit, wie Glycerinester und Hydroxycarbonsäureester.

**[0030]** Man kann die Hydrophobierungsmittel - insbesondere wenn sie in flüssiger Form oder als wässrige Lösung vorliegen - auch an porenhaltige Feststoffe, wie z.B. feinteilige Kieselsäure adsorbieren, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, und damit die Beschichtung vornehmen. Da durch die Beschichtung mit dem Hydrophobierungsmittel die Entflammbarkeit der Schaumstoffe heraufgesetzt werden kann, ist es in manchen Fällen zweckmäßig, zusammen mit dem Hydrophobierungsmittel auch noch weiteres Flammenschutzmittel in Mengen von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf EPS, aufzubringen. Es ist grundsätzlich auch möglich, die wäßrige Emulsion auf vorgeschäumte EPS-Partikel aufzubringen. In beiden Fällen erfolgt der Auftrag durch Besprühen oder vorzugsweise durch Auftrommeln in einem üblichen Trommelmischer.

**[0031]** Schließlich kann man das Hydrophobierungsmittel auch bei der Herstellung der EPS-Partikel durch Polymerisation von Styrol in wäßriger Suspension zusetzen.

**[0032]** Nach der Behandlung der EPS-Partikel mit den Hydrophobierungsmitteln werden die Partikel getrocknet. Das geschieht üblicherweise mit Luft bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur, die jedoch bei der Behandlung von unverschäumten Partikeln soweit unterhalb ihrer Erweichungstemperatur liegen muß, daß ein unbeabsichtigtes Aufschäumen und ein Entweichen des Treibmittels verhindert wird. Die EPS-Partikel weisen im allgemeinen eine mittlere Partikelgröße von 0,1 bis 3 mm, insbesondere von 0,3 bis 2,0 mm auf.

**[0033]** Die erfindungsgemäßen EPS-Partikel können zu Polystyrolschaumstoffen mit Dichten von 5 - 35 g/l, bevorzugt von 8 bis 25 g/l und insbesondere von 10 - 15 g/l, verarbeitet werden.

**[0034]** Die Verschäumung der Treibmittel enthaltenden EPS-Partikel zu Schaumstoffen erfolgt üblicherweise ebenfalls nach den im Stand der Technik bekannten Verfahren, indem sie zunächst mit Wasserdampf in offenen oder geschlossenen Vorschäumern vorgeschäumt werden. Die vorgeschäumten Perlen werden danach in gasdurchlässigen Formen mittels Wasserdampf zu Formteilen oder Platten verschweißt. Die expandierten Polystyrolpartikel weisen im allgemeinen eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 10 mm, insbesondere von 2 bis 8 mm auf.

**[0035]** Weitere Angaben zu den üblichen Polymerisations-, Imprägnier-, und Schäumverfahren finden sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 5, Polystyrol, herausgegeben von R. Vieweg und G. Daumiller, Carl-Hanser-Verlag München, 1969.

**[0036]** Überraschenderweise kommt es durch die erfindungsgemäße Behandlung mit den Hydrophobierungsmitteln zu keinerlei Nachteilen bei den mechanischen und den Verarbeitungseigenschaften der Styrolpolymerisate. Es treten auch keine Erhöhungen der Entformzeiten auf.

**[0037]** Hydrophobierungsmittel werden normalerweise angewandt um flächige Materialien, wie Textilien, Leder oder Papier wasserabstoßend zu machen. Es war nicht zu erwarten, daß sie - auf expandierbare Partikel aufgebracht - nach deren Aufschäumen und Versintern zu einem Formteil dieses wasserundurchlässig machen können, und daß durch die Beschichtung die Verschweißung der expandierten Partikel nicht behindert wird.

**[0038]** Die aus den erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisaten hergestellten Schaumstoffe zeichnen sich durch eine hervorragende Wärmeisolierung aus. Dieser Effekt zeigt sich besonders deutlich bei niedrigen Dichten. Durch Feuchtigkeit und Lagerung der Schaumstoffe in Wasser wird der Effekt nicht beeinträchtigt.

**[0039]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polystyrolpartikelschaumstoffe mit einer Dichte von < 35 g/l, die in homogener Verteilung 0,05 bis 25 Gew.-% Kohlenstoffpartikel enthalten und mit 0,001 bis 0,5 Gew.-% eines Hydrophobierungsmittels beschichtet sind, deren Wärmeleitfähigkeit soweit erniedrigt ist, daß sie den Anforderungen der Wärmeleitklasse 035 (nach DIN 18 164, Teil 1, Tabelle 4) genügen, und die vorzugsweise selbstverlöschend sind und den Brandtest B2 (nach DIN 4102) erfüllen.

**[0040]** Durch die Möglichkeit, bei gleicher Wärmeleitfähigkeit die Dichte der Styrolpolymerisate deutlich zu verringern, lassen sich Materialeinsparungen realisieren. Da im Vergleich mit herkömmlichen expandierbaren Styrolpolymerisaten die gleiche Wärmedämmung mit wesentlich geringeren Schüttdichten erreicht werden kann, können mit dem erfindungsgemäß hergestellten expandierbaren Polystyrolpartikeln dünnere Schaumstoffplatten eingesetzt werden, was eine Raumeinsparung ermöglicht.

**[0041]** Überraschenderweise lassen sich die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate völlig problemlos zu Schaumstoffen geringer Dichte verarbeiten. Es kommt weder zu Treibmittelverlusten noch zu Störungen der Zellstruktur der Schaumstoffe, obwohl der Fachmann annehmen mußte, daß die athermanen Partikel als Keimbildner wirken und zu einer unerwünschten Feinzeligkeit des Schaumes und schlechter Verschweißung führen würde. Außerdem lassen sich trotz des Zusatzes von athermanen Partikeln selbstverlöschende Schaumstoffe herstellen, die den Brandtest B2 und in den meisten Fällen auch B1 bestehen.

**[0042]** Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe können zur Wärmedämmung von Gebäuden und Gebäudeteilen, zur thermischen Isolierung von Maschinen und Haushaltsgeräten sowie als Verpackungsmaterialien verwendet werden.

[0043] Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden. Die genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiele:

A. Herstellung von EPS durch Extrusion:

[0044] Zu aufgeschmolzenem Polystyrol mit einem mittleren Molekulargewicht ( $M_w$ ) von 220000 und einem Gehalt von 2,1 % Hexabromcyclododecan und 0,42 % Dicumyl wurden in einem beheizten Zweischnellenextruder bei einer Masstemperatur von etwa 160°C 2 % Graphit sowie 5,0 % einer Mischung aus 80 % n-Pentan und 20 % iso-Pentan zudosiert. Die homogenisierte Mischung wurde bei einer Masstemperatur von 180°C durch eine Düsenplatte von 0,8 mm Düsendurchmesser gepreßt. An die Düsenplatte war ein Unterwassergranulator angebaut. Mittels eines rotierenden Messers wurde bei 10 bar Druck die austretende Schmelze granuliert. Es wurden Perlen mit einem Durchmesser von 1,5 mm erhalten.

B. Herstellung von EPS durch Polymerisation:

[0045] In 419 kg Styrol werden 21 kg Polystyrol (PS 158 K der BASF) gelöst und 8,5 kg pulverförmiges Graphit (Graphitwerk Kropfmühl AG, AF spez. 96/97) homogen suspendiert unter Beimischung von 0,21 kg Dibenzoylperoxid, 2,1 kg Dicumylperoxid sowie 2,9 kg Hexabromcyclododecan. Die organische Phase wird in 485 l vollentsalztes Wasser in einem druckfesten 1 m<sup>3</sup> Rührkessel eingebracht. Die wäßrige Phase enthält 1,16 kg Natriumphosphat und 2,15 kg Bittersalz. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren schnell auf 90°C erhitzt. Anschließend wird innerhalb von 4 h auf 125 °C erhitzt, wobei nach 2 h 5,8 kg Emulgator K 30/40 (Bayer AG) und nach circa 2,5 h 30 kg Pentan zugegeben werden. Schließlich wird bei einer Temperatur von 125°C auspolymerisiert. Es wurden Perlen mit einem mittleren Durchmesser von 1,5 mm erhalten.

C. Vergleich

[0046] Zu Vergleichszwecken wurde ein handelsübliches EPS ohne Graphitpartikel (Styropor F 215 der BASF) parallel untersucht.

D. Beschichtung:

Versuche 1 bis 6

[0047] In einem Schaufelmischer mit einem Volumen von 40 l wurden 25 kg EPS (jeweils Produkte A, B und C mit den in Tabelle 1 angegebenen Beschichtungsmitteln 10 min. bei 25°C intensiv gemischt.

Versuche 7 bis 12

[0048] Es wurde gearbeitet wie oben beschrieben, wobei aber die Hydrophobierungsmittel nicht als wäßrige Emulsion, sondern an feinteilige Kieselsäure adsorbiert eingesetzt wurden (Tabelle 2).

E. Verarbeitung zu Formteilen:

[0049] Anschließend wurden die beschichteten Perlen in einem drucklosen Schäumkasten (System Rauscher) vorgeschäumt und nach 12 Stunden zu plattenförmigen Formteilen (Raumgewicht 15 kg/m<sup>3</sup>) verarbeitet.

[0050] Tabellen 1 und 2 zeigen die Zusammensetzung der Beschichtungen und die gemessenen Eigenschaften der Platten. Die Wasseraufnahme wurde nach DIN 53 433 gemessen, die Wasserdichtigkeit nach folgender Methode: Auf eine Schaumstoffplatte einer Dicke von 100 mm wurde ein Rohr von 100 mm Durchmesser geklebt und mit einer Wassersäule von 100 mm Höhe gefüllt.

[0051] Nach 24 Stunden wurde geprüft, ob auf der Unterseite der Schaumstoffplatte ein Wasseraustritt zu beobachten ist. Das Absenken des Wasserspiegels wurde in mm Wassersäule gemessen. Vor den Versuchen wurden die Schaumstoffplatten 24 Stunden im Trockenschrank bei 60°C konditioniert. Danach wurden die Rohr mittels Silikonkautschuk aufgeklebt.

# EP 0 915 127 A2

Tabelle 1

Versuch	EPS	Beschichtung % bezogen auf EPS	Wasseraufnahme %	Wasserdichtigkeit mm
1 V	A	0,25 GMS 0,12 Aerosil R972 0,13 Zn-Stearat	5,5	25
2 V	B	0,25 GMS 0,12 Aerosil R972 0,13 Zn-Stearat	6,1	32
3 V	C	0,25 GMS 0,12 Aerosil R972 0,13 Zn-Stearat	5,8	27
4	A	0,215 GMS 0,12 Aerosil R972 0,13 Zn-Stearat 0,25 Persistol HP	0,15	2
5	B	0,25 GMS 0,12 Aerosil R972 0,13 Zn-Stearat 0,25 Persistol HP	0,20	2
6 V	C	0,25 GMS 0,12 Aerosil R972 0,13 Zn-Stearat 0,25 Persistol HP	0,25	2

Tabelle 2

Versuch	EPS	Beschichtung % bezogen auf EPS	Wasserdichtigkeit
7	A	0,05 Paraffinwachs 0,10 Aerosil R 972 0,34 GTS 0,11 Zn-Stearat	dicht
8	B	0,05 Paraffinwachs 0,10 Aerosil R 972 0,34 GTS 0,11 Zn-Stearat	dicht

## EP 0 915 127 A2

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Versuch	EPS	Beschichtung % bezogen auf EPS	Wasserdichtigkeit
9 V	C	0,05 Paraffinwachs 0,10 Aerosil R 972 0,34 GTS 0,11 Zn-Stearat	dicht
10	A	0,012 Harz N/S 0,10 Aerosil R 972 0,34 GTS 0,125 Zn-Stearat	dicht
11	B	0,012 Harz N/S 0,10 Aerosil R 972 0,34 GTS 0,125 Zn-Stearat	dicht
12	C	0,012 Harz N/S 0,10 Aerosil R 972 0,34 GTS 0,125 Zn-Stearat	dicht

GMS: technisches Glycerinmonostearat  
 Aerosil R 972: feinteilige Kieselsäure (Fa. Degussa)  
 Persistol HP: Hydrophobierungsmittel der BASF, wäßrige Emulsion mit 22,8 % Paraffin (Schmp. 52 - 54°C) und 9,6 % Harz aus N-Methylolmelamin und Stearylamid (Schmp. 70°C).  
 Harz N/S: Umsetzungsprodukt aus N-Methylolamin und Stearylamid

### F. Wasserlagerung

**[0052]** Die Platten aus den Versuchen 1 bis 12 wurden auf ihre Wärmedämmeigenschaften untersucht, wobei jeweils die Wärmeleitfähigkeit vor und nach Wasserlagerung untersucht wurde. Nach der Wasserlagerung wurden die Schaumstoffplatten oberflächlich mit einem Tuch trockengerieben. Die Wärmeleitfähigkeit WLF wurde nach DIN 52612 bei 10°C gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Versuch	EPS	WLF vorher mW/mxK	WLF nachher mW/mxK
1 V	A	31,5	33,0
2 V	B	31,8	33,3
3 V	C	36,5	38,1
4	A	31,5	31,6
5	B	31,8	31,9
6 V	C	36,5	36,6
7	A	31,5	31,5
8	B	31,8	31,8

# EP 0 915 127 A2

(fortgesetzt)

Versuch	EPS	WLF vorher mW/mxK	WLF nachher mW/mxK
9 V	C	36,5	36,5
10	A	31,5	31,5
11	B	31,8	31,8
12 V	C	36,5	36,5

[0053] Die Versuche 4, 5, 7, 8, 10 und 11 sind erfindungsgemäß.

## Patentansprüche

1. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate (EPS-Partikel), die 0,05 bis 25 Gew.-% athermane Partikel in homogener Verteilung enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit 0,001 bis 0,5 Gew.-% eines Hydrophobierungsmittels beschichtet sind.
2. EPS-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 8 Gew.-% Graphit enthalten.
3. EPS-Partikel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Graphit eine Partikelgröße von 2,5 bis 12 µm aufweist.
4. EPS-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,6 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, einer organischen Bromverbindung mit einem Bromgehalt von  $\geq 70$  Gew.-% als Flammenschutzmittel und 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, einer C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindung als Flammschutzsynergist enthalten.
5. EPS-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einem Hydrophobierungsmittel beschichtet sind, welches oberhalb von 10°C schmilzt und eine mittlere Teilchengröße von weniger als 100 µm aufweist.
6. EPS-Partikel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrophobierungsmittel ein Paraffinwachs mit 10 bis 30 C-Atomen in der Kohlenstoffkette ist.
7. EPS-Partikel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrophobierungsmittel ein Umsetzungsprodukt von einem N-Methylolamin und einem Fettsäurederivat ist.
8. EPS-Partikel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrophobierungsmittel ein Polyfluoralkyl(meth)acrylat ist.
9. EPS-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer wäßrigen Emulsion des Hydrophobierungsmittels beschichtet sind.
10. Verfahren zur Herstellung der EPS-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Extruder athermane Partikel und Treibmittel mit geschmolzenem Polystyrol vermischt werden, und danach die Schmelze ausgepreßt, abgekühlt und granuliert wird.
11. Verfahren zur Herstellung der EPS-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Extruder athermane Partikel mit geschmolzenem, treibmittelhaltigem Polystyrol vermischt werden, und danach die Schmelze ausgepreßt, abgekühlt und granuliert wird.
12. Verfahren zur Herstellung der EPS-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Extruder athermane Partikel mit geschmolzenem Polystyrol vermischt, die Schmelze danach ausgepreßt, abgekühlt und granuliert und das Granulat in wäßriger Suspension mit Treibmittel nachimprägniert wird.
13. Verfahren zur Herstellung der EPS-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man athermane Partikel enthaltende EPS-Partikel mit einer wäßrigen Emulsion behandelt, die 10 bis 80 Gew.-% des Hydrophobierungsmittels enthält.



## EP 0 915 127 A2

14. Verfahren zur Herstellung der EPS-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrophobierungsmittel an feinteiliger Kieselsäure adsorbiert wird, und die athermane Partikel enthaltenden EPS-Partikel damit beschichtet werden.

5 15. Verfahren zur Herstellung von Polystyrolschaumstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß EPS-Partikel nach Anspruch 1 auf eine Dichte von  $\leq 35$  g/l aufgeschäumt werden.

10 16. Polystyrolpartikelschaumstoffe einer Dichte von  $\leq 35$  g/l, dadurch gekennzeichnet, daß sie in homogener Verteilung 0,05 bis 25 Gew.-% athermane Partikel und als Beschichtung 0,001 bis 0,5 Gew.-% eines Hydrophobierungsmittels enthalten, und daß ihre Wärmeleitfähigkeit so weit erniedrigt ist, daß sie den Anforderungen der Wärmeleitklasse 035 (nach DIN 18164), Teil 1, Tab. 4) genügen.

15 17. Verwendung der Polystyrolpartikelschaumstoffe nach Anspruch 16 zur Wärmedämmung von Gebäuden und Gebäudeteilen.

18. Verwendung der Polystyrolpartikelschaumstoffe nach Anspruch 16 zur thermischen Isolierung von Maschinen und Haushaltsgeräten.

20 19. Verwendung der Polystyrolpartikelschaumstoffe nach Anspruch 16 als Verpackungsmaterialien.

25

30

35

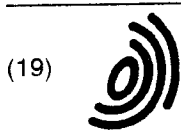
40

45

50

55





Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 915 127 A3**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:  
13.02.2002 Patentblatt 2002/07

(51) Int Cl.7: **C08J 9/00, C08J 9/14**  
// C08L25/04

(43) Veröffentlichungstag A2:  
12.05.1999 Patentblatt 1999/19

(21) Anmeldenummer: **98119457.4**

(22) Anmeldetag: **15.10.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Erfinder:  
• **Glück, Guiscard Dr.**  
**55129 Mainz (DE)**  
• **Hahn, Klaus Dr.**  
**67281 Kirchheim (DE)**  
• **Naegele, Dieter Dr.**  
**67550 Worms (DE)**

(30) Priorität: **12.11.1997 DE 19750019**

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**  
**67056 Ludwigshafen (DE)**

(54) **Athermane Partikel enthaltende expandierbare Styrolpolymerisate**

(57) Die Erfindung betrifft teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate, die athermane Partikel in homogener Verteilung und ein Hydrophobierungsmittel als Beschichtung enthalten und zu selbstverlöschenden

Schaumstoffen der Wärmeleitklasse 035 mit einer Dichte von  $\leq 35$  g/l verarbeitet werden können.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 98 11 9457

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	DE 195 41 725 C (BASF AG) 7. Mai 1997 (1997-05-07) * Beispiele; Tabelle * * Ansprüche *	1, 9, 13, 14	C08J9/00 C08J9/14 //C08L25/04
Y	DE 296 16 362 U (BASF AG) 7. November 1996 (1996-11-07) * Seite 2, Zeile 14-23; Ansprüche *	1, 9, 13, 14	
A	DE 195 30 548 A (BASF AG) 20. Februar 1997 (1997-02-20) * Seite 2, Zeile 34-41 * * Ansprüche *	1	
A	GB 1 012 277 A (MONSANTO CHEMICALS LTD) 8. Dezember 1965 (1965-12-08) * Ansprüche *	1, 5, 6	
A	US 3 660 303 A (HIESTAND ARMIN) 2. Mai 1972 (1972-05-02) * Ansprüche *	1, 6, 7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		19. Dezember 2001	
Prüfer		Oudot, R	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 9457

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19-12-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19541725	C	07-05-1997	DE	19541725 C1	07-05-1997
DE 29616362	U	07-11-1996	DE	29616362 U1	07-11-1996
DE 19530548	A	20-02-1997	DE	19530548 A1	20-02-1997
GB 1012277	A	08-12-1965	KEINE		
US 3660303	A	02-05-1972	CH	515379 B	30-09-1970
			AT	309382 B	15-07-1973
			BE	744932 A1	27-07-1970
			CH	120269 A	
			CH	534249 B	15-11-1972
			DE	2002003 A1	30-07-1970
			ES	375892 A1	16-05-1972
			FR	2029471 A5	23-10-1970
			GB	1274812 A	17-05-1972
			JP	48034558 B	22-10-1973

EPO FORM P/481



Expandable styrene polymers containing athermanous particles

- 5 The present invention relates to particulate, expandable styrene polymers (EPS particles) containing athermanous particles, their production and also foams produced therefrom.

- 10 Expanded polystyrene foams have been known for a long time and have proven themselves in many fields. Such foams are produced by foaming EPS particles impregnated with blowing agents and subsequently welding together the foam particles thus produced to form moldings. An important field of application is thermal insulation in building and construction.

- 15 The foam boards made from EPS particles and used for thermal insulation usually have densities of at least 30 g/l, since the thermal conductivity of the expanded polystyrene foam has a minimum at these densities. To save material, it would be  
20 desirable to use foam boards having lower densities, in particular  $\leq 15$  g/l, for thermal insulation. The production of such foams is no problem technically. However, foam boards having a low density have a drastically worsened thermal insulation capability, so that they do not meet the requirements of thermal  
25 conductivity class 035 (DIN 18 164, Part 1).

- It is known that the thermal conductivity of foams can be reduced by incorporation of athermanous materials such as carbon black, metal oxides, metal powders or pigments.  
30

- Thus, EP-A 372 343 describes polystyrene foams containing from 1 to 25% by weight of carbon black. The polystyrene foams described there are produced predominantly by the extrusion process and  
35 preferably have a density of 32 - 40 g/l, which is typical for these foams.

- The PCT Patent Application EP 97/02458 relates to EPS particles containing graphite particles and foams having a reduced thermal  
40 conductivity produced therefrom.

- It is a general fact that the thermal conductivity rises when EPS foams are moist, particularly when they have been stored in water or have absorbed atmospheric moisture. For this reason, 5% has to  
45 be added to the thermal conductivity measured in the dry state in order to determine the thermal conductivity class of EPS foams, ie. for an EPS foam to achieve the thermal conductivity class





## 2

035, it must have a thermal conductivity of at most 33.8 mW/m.K in the dry state.

It is an object of the present invention to provide EPS particles  
5 containing carbon particles for which this is not necessary.

We have found that this object is achieved by means of  
particulate, expandable styrene polymers which contain  
10 homogeneously distributed athermanous particles and are coated  
with from 0.001 to 0.5% by weight of a hydrophobicizing agent.

The invention further provides processes for producing the EPS  
particles and the expanded polystyrene foams produced from them.

15 The expandable styrene polymers of the present invention  
comprise, as polymer matrix, in particular homopolystyrene or  
styrene copolymers containing up to 20% by weight, based on the  
weight of the polymers, of ethylenically unsaturated comonomers,  
20 in particular alkylstyrenes, divinylbenzene, acrylonitrile or  
 $\alpha$ -methylstyrene. Blends of polystyrene and other polymers, in  
particular with rubber and polyphenylene ether, are also  
possible.

25 The styrene polymers can further comprise the customary and known  
auxiliaries and additives, for example flame retardants,  
nucleation agents, UV stabilizers, chain transfer agents, blowing  
agents, plasticizers and antioxidants.

30 Suitable athermanous particles are metal powders such as aluminum  
power, metal oxides, such as iron oxide and aluminum oxide,  
pigments and, in particular, carbon particles such as carbon  
black and graphite. All customary types of carbon black are  
35 suitable, with preference being given to flame black having a  
particle size of from 80 to 120 nm. Carbon black is preferably  
used in amounts of from 2 to 10% by weight. However, graphite is  
particularly well suited, with preference being given to a mean  
particle size of from 1 to 50  $\mu$ m, in particular from 2.5 to  
40 12  $\mu$ m, a bulk density of from 100 to 500 g/l and a specific  
surface area of from 5 to 20 m<sup>2</sup>/g. Natural graphite or milled  
synthetic graphite can be used. The graphite particles are  
present in the styrene polymer in amounts of from 0.05 to 25% by  
weight, in particular from 0.5 to 8% by weight.

45



## 3

One problem when using graphite particles is the high flammability of the expanded polystyrene foams containing graphite particles. Thus, graphite-containing polystyrene foams have hitherto not been able to pass the burning tests (B1 and B2 in accordance with DIN 4102) necessary for use in building and construction.

To remedy this deficiency, flame retardants, in particular those based on organic bromine compounds, are added to the expandable styrene polymers in a preferred embodiment of the invention. The organic bromine compounds should have a bromine content of  $\geq 70\%$  by weight. Surprisingly, this amount of flame retardants leads to no impairment of the mechanical properties of the expanded polystyrene foams containing athermanous particles. Particularly suitable flame retardants are aliphatic, cycloaliphatic and aromatic bromine compounds such as hexabromocyclododecane, pentabromomonochlorocyclohexane, pentabromophenyl allyl ether.

The action of the bromine-containing flame retardants is considerably improved by addition of C-C- or O-O-labile organic compounds. Examples of suitable flame retardant synergists are bicumyl and dicumyl peroxide. A preferred combination comprises 0.6 to 5% by weight of organic bromine compound and from 0.1 to 1.0% by weight of the C-C- or O-O-labile organic compound.

The athermanous particles can be incorporated into the EPS particles by various methods.

In a preferred embodiment, the athermanous particles are mixed with a melt of the styrene polymer, preferably in an extruder. At the same time, the blowing agent is metered into the melt. The athermanous particles can also be incorporated into a melt of styrene polymer containing blowing agent; in this case, it is advantageous to use screened-out oversize and undersize fractions of polystyrene beads containing blowing agent and formed in a suspension polymerization. The polystyrene melt containing blowing agent and athermanous particles is extruded and comminuted to form granules containing blowing agent. Since graphite in particular has a strong nucleating action, the melt should be cooled quickly under pressure after extrusion in order to avoid foaming. For this reason, underwater granulation under pressure is advantageously employed.



## 4

It is also possible to add the blowing agent to the styrene polymers containing athermanous particles in a separate process step. Here, the granules are preferably impregnated with the blowing agent in aqueous suspension.

5

In all three cases, the finely divided athermanous particles can be added directly to the polystyrene melt. The particles can also be added to the melt in the form of a concentrate in polystyrene. However, preference is given to introducing polystyrene granules  
10 and athermanous particles together into an extruder, melting the polystyrene and mixing it with the particles.

It is also possible in principle to incorporate the athermanous particles during the course of the suspension polymerization.  
15 Here, they can be added to the monomeric styrene before it is suspended or added to the reaction mixture during the polymerization cycle, preferably during the first half of the polymerization cycle. The blowing agent is preferably added  
20 during the polymerization, but it can also be incorporated afterwards into the styrene polymer. It has here been found that it is favorable to the stability of the suspension for a solution of polystyrene (or an appropriate styrene copolymer) in styrene (or the mixture of styrene with comonomers) to be present at the  
25 beginning of the suspension polymerization. Preference is given to starting from a 0.5 - 30% strength by weight, in particular 5 - 20% strength by weight, solution of polystyrene in styrene. This can be achieved by dissolving fresh polystyrene in monomers, advantageously using oversize and undersize fractions which are  
30 screened out from the beads obtained in the production of expandable polystyrene. In practice, such unusable oversize and undersize fractions have diameters of greater than 2.0 mm and less than 0.2 mm respectively. Recycled polystyrene and recycled polystyrene foam can also be used. Another possibility is to  
35 prepolymerize styrene in bulk to a conversion of from 0.5 to 70% and to suspend the prepolymer together with the athermanous particles in the aqueous phase and complete the polymerization in the suspension.

40 The blowing agent is added in the customary amounts of about 3 - 10% by weight, based on the weight of the polymers. Blowing agents used are usually aliphatic hydrocarbons having from 3 to 10, preferably from 4 to 6, carbon atoms.

45 According to the present invention, the EPS particles are coated with from 0.001 to 0.5% by weight, preferably from 0.01 to 0.3% by weight, in each case based on solid, of a hydrophobicizing



## 5

agent which preferably melts at above 10°C and has a particle size of less than 100 µm, in particular less than 10 µm.

Preferred hydrophobicizing agents are paraffin waxes which have  
15 from 10 to 30 carbon atoms in the carbon chain and preferably have a melting point of from 10 to 70°C, in particular from 25 to 60°C. Such paraffin waxes are present, for example, in the commercial BASF products RAMASIT KGT, PERSISTOL E and PERSISTOL HP and also in AVERSIN HY-N from Henkel and CEROL ZN from Sandoz.  
10

Another class of suitable hydrophobicizing agents consists of resin-like reaction products of an N-methylolamine with a fatty acid derivative, eg. a fatty acid amide, amine or alcohol, as are  
15 described, for example, in US-A 2 927 090 or GB-A 475 170. Their melting point is generally from 50 to 90°C. Such resins are present, for example, in the commercial BASF product PERSISTOL HP and in ARCOPHOB EFM from Hoechst.

20 Polyfluoroalkyl (meth)acrylates are also suitable, for example polyperfluorooctyl acrylate. This substance is present in the commercial BASF product PERSISTOL O and in OLEOPHOBOL C from Pfersee.

25 Further suitable hydrophobicizing agents are carboxylates of aluminum, zirconium and hafnium in the form of aqueous solutions, for example a solution of aluminum acetate; also tallow fatty alcohols and tallow fatty oxo alcohols, eg. the commercial product PLURAFAC LF 120 and organic silicic acid derivatives,

30 which are both in liquid form. Examples of the latter are tetraesters of oxo alcohols, eg. SILIGEN E from BASF, and also polydialkylsiloxanes which may have terminal carboxyl groups, eg. SILIGEN SO from BASF and the silicone oil IM 86 from Wacker. Finally, imidazolidones such as 4,5-dihydroxy-1,3-

35 dimethoxymethylimidazole are also suitable.

The EPS particles of the present invention are preferably produced by coating with an aqueous emulsion of the hydrophobicizing agent. The solid hydrophobicizing agents are  
40 present in this emulsion in an amount of from 10 to 80% by weight, preferably from 15 to 50% by weight. In addition, the aqueous emulsion preferably further comprises customary emulsifiers, eg. ethoxylated oleylamine, in amounts of from 0.5 to 5% by weight, and also solubilizers and other customary  
45 additives.





## 6

The aqueous emulsion of the hydrophobicizing agent is preferably applied to the EPS particles immediately after work-up and drying, advantageously together with other customary coating agents such as anticaking agents, eg. metal stearates and finely  
5 divided silica, and also agents for shortening the demolding time, eg. glyceryl esters and hydroxycarboxylic esters.

The hydrophobicizing agents can also, particularly when they are in liquid form or present as an aqueous solution, be adsorbed on  
10 porous solids such as finely divided silica, preferably in amounts of from 5 to 50% by weight, and the coating procedure can be carried out using this. Since coating with the hydrophobicizing agent can increase the flammability of the foams, it is in some cases advantageous to apply a further flame  
15 retardant in amounts of from 0.01 to 0.5% by weight, based on EPS, together with the hydrophobicizing agent. It is in principle also possible to apply the aqueous emulsion to prefoamed EPS particles. In both cases, application is carried out by spraying or preferably by tumbling in a customary drum mixer.

20

Finally, the hydrophobicizing agent can also be added during the production of the EPS particles by polymerization of styrene in aqueous suspension.

25

After treatment of the EPS particles with the hydrophobicizing agents, the particles are dried. This is usually carried out using air at room temperature or slightly elevated temperature which, however, when treating unfoamed particles has to be  
30 sufficiently below their softening temperature for unintended foaming and escape of the blowing agent to be prevented. The EPS particles generally have a mean particle size of from 0.1 to 3 mm, in particular from 0.3 to 2.0 mm.

35 The EPS particles of the present invention can be processed to form polystyrene foams having densities of 5 - 35 g/l, preferably from 8 to 25 g/l and in particular 10 - 15 g/l.

The foaming of the EPS particles containing blowing agent to  
40 produce foams is usually likewise carried out using the methods known in the prior art by first prefoaming them by means of steam in open or closed prefoamers. The prefoamed beads are then welded together by means of steam in gas-permeable molds to give moldings or sheets. The expanded polystyrene particles generally  
45 have a mean particle size of from 1 to 10 mm, in particular from 2 to 8 mm.



Further information on the customary polymerization, impregnation and foaming processes may be found, for example, in the Kunststoffhandbuch, Volume 5, Polystyrol, edited by R. Vieweg and G. Daumiller, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1969.

5

Surprisingly, the treatment according to the present invention with the hydrophobicizing agents leads to no disadvantages in the mechanical properties and the processing properties of the styrene polymers. Neither does any increase in the demolding  
10 times occur.

Hydrophobicizing agents are normally employed in order to make sheet-like materials such as textiles, leather or paper  
15 water-repellent. It was not to be expected that when applied to expandable particles they would be able, after the particles had been foamed and sintered to form a molding, to make the molding impermeable to water and that the welding together of the expanded particles would not be hindered by the coating.

20

The foams produced from the expandable styrene polymers of the present invention have excellent thermal insulation properties. This effect is particularly clear at low densities. The effect is not adversely affected by moisture and storage of the foams in  
25 water.

The present invention further provides expanded polystyrene foams which have a density of  $< 35$  g/l, contain from 0.05 to 25% by weight of homogeneously distributed carbon particles, are coated  
30 with from 0.001 to 0.5% by weight of a hydrophobicizing agent and have a thermal conductivity which is lowered sufficiently for them to meet the requirements of the thermal conductivity class 035 (in accordance with DIN 18 164, Part 1, Table 4), and which are preferably self-extinguishing and pass the burning test B2  
35 (in accordance with DIN 4102).

The ability to significantly reduce the density of the styrene polymers while leaving the thermal conductivity unchanged enables savings of materials to be realized. Since, compared to  
40 conventional expandable styrene polymers, the same thermal insulation can be achieved at significantly lower bulk densities, the expandable polystyrene particles produced according to the present invention makes it possible to use thinner foam boards, thus giving a space saving.

45



## 8

Surprisingly, the expandable styrene polymers of the present invention can be processed completely without problems to give foams of low density. There are neither losses of blowing agent nor disruptions of the cell structure of the foams, although  
5 those skilled in the art would have had to assume that the athermanous particles would act as nucleating agents and lead to undesirably fine cells in the foam and poor welding. Furthermore, despite the addition of athermanous particles, it is possible to produce self-extinguishing foams which pass the burning test B2  
10 and in most cases also B1.

The foams of the present invention can be used for the thermal insulation of buildings and parts of buildings, for the thermal insulation of machines and household appliances and also as  
15 packaging materials.

The invention is illustrated by the following examples. In the examples, parts and percentages are by weight.

20 Examples:

A. Production of EPS by extrusion:

25 In a heated twin-screw extruder, 2% of graphite and 5.0% of a mixture of 80% of n-pentane and 20% of iso-pentane were metered into molten polystyrene having a mean molecular weight ( $M_w$ ) of 220,000 and containing 2.1% of hexabromocyclododecane and 0.42% of bicumyl at a composition temperature of about 160°C. At a  
30 composition temperature of 180°C, the homogenized mixture was extruded through a die plate having a die diameter of 0.8 mm. An underwater granulator was built onto the die plate. The melt coming out of the die was granulated under a pressure of 10 bar by means of a rotating knife. Granules having a diameter of  
35 1.5 mm were obtained.

B. Production of EPS by polymerization:

40 21 kg of polystyrene (PS 158 K from BASF) are dissolved in 419 kg of styrene and 8.5 kg of pulverulent graphite (Graphitwerk Kropfmühl AG, AF spec. 96/97) are homogeneously suspended in this solution, and 0.21 kg of dibenzoyl peroxide, 2.1 kg of dicumyl peroxide and 2.9 kg of hexabromocyclododecane are mixed in. The  
45 organic phase is introduced into 485 l of deionized water in a 1 m<sup>3</sup> stirred pressure vessel. The aqueous phase comprises 1.16 kg of sodium pyrophosphate and 2.15 kg of magnesium sulfate



## 9

heptahydrate. The reaction mixture is quickly heated to 90°C while stirring. Subsequently, it is heated to 125°C over a period of 4 hours, with 5.8 kg of emulsifier K 30/40 (Bayer AG) being added after 2 hours and 30 kg of pentane being added after about 5 2.5 hours. Finally, polymerization is completed at 125°C. Beads having a mean diameter of 1.5 mm were obtained.

## C. Comparison

- 10 For comparative purposes, a commercial EPS without graphite particles (Styropor F 215 from BASF) was examined in parallel.

## D. Coating:

- 15 Experiments 1 to 6

In a blade mixer having a volume of 40 l, 25 kg of EPS (one of the product A, B and C) were intensively mixed for 10 minutes at 20 25°C with the coating compositions indicated in Table 1.

## Experiments 7 to 12

- 25 The procedure was as described above, but the hydrophobicizing agents were not used as an aqueous emulsion but adsorbed on finely divided silica (Table 2).

## E. Processing to produce moldings:

- 30 Subsequently, the coated beads were prefoamed in a pressureless foaming box (Rauscher system) and after 12 hours were processed to form slab-shaped moldings (foam density 15 kg/m<sup>3</sup>).

- 35 Tables 1 and 2 show the composition of the coatings and the measured properties of the slabs. The water absorption was measured in accordance with DIN 53 433 and the water impermeability was determined by the following method: A tube 40 having a diameter of 100 mm was glued onto a foam slab having a thickness of 100 mm and was filled with a 100 mm high column of water.

- After 24 hours, a check was made to determine whether exit of 45 water could be observed on the underside of the foam slab. The drop in the water level was measured in mm. Before the experiments, the foam slabs were conditioned at 60°C for 24 hours





## 10

in a drying oven. The tubes were then glued on by means of silicone rubber.

Table 1:

5	Experiment	EPS	Coating % based on EPS	Water absorption %	Water impermeability mm
10	1 C	A	0.25 GMS 0.12 Aerosil R972 0.13 zinc stearate	5.5	25
15	2 C	B	0.25 GMS 0.12 Aerosil R972 0.13 zinc stearate	6.1	32
20	3 C	C	0.25 GMS 0.12 Aerosil R972 0.13 zinc stearate	5.8	27
25	4	A	0.215 GMS 0.12 Aerosil R972 0.13 zinc stearate 0.25 Persistol HP	0.15	2
30	5	B	0.25 GMS 0.12 Aerosil R972 0.13 zinc stearate 0.25 Persistol HP	0.20	2
	6 C	C	0.25 GMS 0.12 Aerosil R972 0.13 zinc stearate 0.25 Persistol HP	0.25	2

Table 2

35	Experiment	EPS	Coating % based on EPS	Water impermeability
40	7	A	0.05 paraffin wax 0.10 Aerosil R 972 0.34 GTS 0.11 zinc stearate	impermeable
45	8	B	0.05 paraffin wax 0.10 Aerosil R 972 0.34 GTS 0.11 zinc stearate	impermeable
	9 C	C	0.05 paraffin wax 0.10 Aerosil R 972 0.34 GTS 0.11 zinc stearate	impermeable



## 11

Experiment	EPS	Coating % based on EPS	Water impermeability
5 10	A	0.012 resin N/S 0.10 Aerosil R 972 0.34 GTS 0.125 zinc stearate	impermeable
10	B	0.012 resin N/S 0.10 Aerosil R 972 0.34 GTS 0.125 zinc stearate	impermeable
10	C	0.012 resin N/S 0.10 Aerosil R 972 0.34 GTS 0.125 zinc stearate	impermeable

15

GMS: technical-grade glyceryl monostearate

Aerosil R 972: finely divided silica (from Degussa)

Persistol HP: hydrophobicizing agent from BASF, aqueous emulsion comprising 22.8% of paraffin (m.p.

20

52 - 54°C) and 9.6% of resin derived from N-methylolmelamine and stearylamine (m.p. 70°C).

Resin N/S: reaction product of N-methylolamine and stearylamine

25

F. Storage in water

The thermal insulation properities of the slabs from Experiments 1 to 12 were tested by examining the thermal conductivity before and after storage in water. After storage in water, the surfaces of the foam slabs were rubbed dry with a cloth. The thermal conductivity TC was measured in accordance with DIN 52612 at 10°C. The results are shown in Table 3.

Experiment	EPS	TC before mW/m.K	TC after mW/m.K
35 1 C	A	31.5	33.0
2 C	B	31.8	33.3
3 C	C	36.5	38.1
40 4	A	31.5	31.6
5	B	31.8	31.9
6 C	C	36.5	36.6
7	A	31.5	31.5
8	B	31.8	31.8
45 9 C	C	36.5	36.5
10	A	31.5	31.5



12

Experi- ment	EPS	TC before mW/m.K	TC after mW/m.K
11	B	31.8	31.8
12 C	C	36.5	36.5

5

The Experiments 4, 5, 7, 8, 10 and 11 are according to the present invention.

10

15

20

25

30

35

40

45



We claim:

- 5 1. A particulate expandable styrene polymer (EPS particles) which contains from 0.05 to 25% by weight of homogeneously distributed athermanous particles and is coated with from 0.001 to 0.5% by weight of a hydrophobicizing agent.
- 10 2. EPS particles as claimed in claim 1 which contain from 0.5 to 8% by weight of graphite.
3. EPS particles as claimed in claim 2, wherein the graphite has a particle size of from 2.5 to 12  $\mu\text{m}$ .
- 15 4. EPS particles as claimed in claim 1 which comprise from 0.6 to 5% by weight, based on the polymer, of an organic bromine compound having a bromine content of  $\geq 70\%$  by weight as flame retardant and from 0.1 to 1.0% by weight, based on the  
20 polymer, of a C-C- or O-O-labile organic compound as flame retardant synergist.
5. EPS particles as claimed in claim 1 which are coated with a  
25 hydrophobicizing agent which melts at above  $10^\circ\text{C}$  and has a mean particle size of less than 100  $\mu\text{m}$ .
6. EPS particles as claimed in claim 5, wherein the  
30 hydrophobicizing agent is a paraffin wax having from 10 to 30 carbon atoms in the carbon chain.
7. EPS particles as claimed in claim 5, wherein the  
35 hydrophobicizing agent is a reaction product of an N-methylolamine and a fatty acid derivative.
8. EPS particles as claimed in claim 5, wherein the  
hydrophobicizing agent is a polyfluoroalkyl (meth)acrylate.
- 40 9. EPS particles as claimed in claim 1 which are coated with an aqueous emulsion of the hydrophobicizing agent.
10. A process for producing the EPS particles as claimed in claim  
45 1, which comprises mixing athermanous particles and blowing agent with molten polystyrene in an extruder and then extruding, cooling and granulating the melt.





## 2

11. A process for producing the EPS particles as claimed in claim 1, which comprises mixing athermanous particles with molten polystyrene containing blowing agent in an extruder and then extruding, cooling and granulating the melt.
12. A process for producing the EPS particles as claimed in claim 1, which comprises mixing athermanous particles with molten polystyrene in an extruder, then extruding, cooling and granulating the melt and subsequently impregnating the granules in aqueous suspension with blowing agent.
13. A process for producing the EPS particles as claimed in claim 1, wherein EPS particles containing athermanous particles are treated with an aqueous emulsion which contains from 10 to 80% by weight of the hydrophobicizing agent.
14. A process for producing the EPS particles as claimed in claim 1, wherein the hydrophobicizing agent is adsorbed on finely divided silica and the EPS particles containing athermanous particles are coated with this.
15. A process for producing polystyrene foams, which comprises foaming EPS particles as claimed in claim 1 to a density of  $\leq 35$  g/l.
16. An expanded polystyrene foam having a density of  $\leq 35$  g/l, containing from 0.05 to 25% by weight of homogeneously distributed athermanous particles and from 0.001 to 0.5% by weight of a hydrophobicizing agent as coating and having a thermal conductivity which is lowered sufficiently for it to meet the requirements of thermal conductivity class 035 (in accordance with DIN 18164, Part 1, Table 4).
17. The use of the expanded polystyrene foams as claimed in claim 16 for the thermal insulation of buildings and parts of buildings.
18. The use of the expanded polystyrene foams as claimed in claim 16 for the thermal insulation of machines and household appliances.
19. The use of the expanded polystyrene foams as claimed in claim 16 as packaging materials.



Expandable styrene polymers containing athermanous particles

5 Abstract

Particulate expandable styrene polymers which contain  
homogeneously distributed athermanous particles and a  
hydrophobicizing agent as coating can be processed to produce  
10 self-extinguishing foams of the thermal conductivity class 035  
having a density of  $\leq 35$  g/l.

15

20

25

30

35

40

45

